

EST AVAILABLE COPY

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 526 028

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 83 07023

(54) Polymères photoréticulables, comportant des groupes thioétherimidyles latéraux, procédé pour leur préparation et leur application à l'obtention de plaques d'impression ou de circuits imprimés.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 F 8/34, 38/06;
C 07 D 207/452, 209/48, 209/52, 491/04;
(22) Date de dépôt..... C 08 G 63/46, 69/48, 85/00; G 03 C 1/70; G 03 F 7/00.
28 avril 1983.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : CH, 28 avril 1982, n° 2596/82-0.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 44 du 4-11-1983.

(71) Déposant : Société dite : CIBA-CEIGY AG, société par actions de droit suisse. — CH.

(72) Invention de : Joseph Berger.

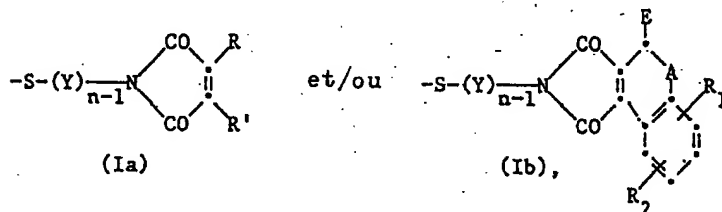
(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova et Lepeudry,
23, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

La présente invention concerne de nouveaux polymères comportant des groupes latéraux thioétherimidyles, polymérisables sous l'effet de la lumière, un procédé pour leur préparation et leur utilisation pour la préparation de produits réticulés sous l'influence de la lumière. L'invention concerne également de nouveaux produits de départ mis au point pour la préparation des polymères cités.

On connaît du fait de DE-A-2 626 769 et de la demande de brevet européen publiée sous le n° 3552 des polymères photoréticulables comportant des groupes imidyles latéraux, notamment des groupes diméthylmaléinimidyles et certains groupes imidyles tricycliques.

L'invention concerne de nouveaux polymères photoréticulables, présentant un poids moléculaire moyen d'au moins 1000 et comportant des groupes latéraux de formule Ia et/ou Ib :



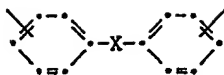
dans lesquelles R et R' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C₁-C₄ ou, pris ensemble, un groupe triméthylène ou tétraméthylène éventuellement substitué par un groupe méthyle,

R₁ et R₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ ou méthoxy,

A représente -CH₂-, -CH₂CH₂- ou -OCH₂- dont l'oxygène est relié au noyau aromatique, et E représente un atome d'hydrogène ou bien A représente -O- et E représente -CH₃-,

n représente le nombre 1 ou 2, et

Y représente -C_aH_{2a}-, avec a valant 1 à 12, notamment 2 à 8, un groupe cycloalkylène en C₃ à C₈, arylène en C₆ à C₁₀, aralkylène ou alkylarylène en C₇-C₈, ou :



dans laquelle X représente une liaison directe, -O-, -S- ou -CH₂-, les substituants Y cités pouvant également être substitués, et la proportion des groupes de formule Ia et/ou Ib représentant au moins 0,5 %, par rapport au nombre des éléments structurels récurrents du polymère. On préfère les polymères du genre cité dans lesquels la proportion des groupes de formules Ia et/ou Ib représente 5 à 100 %, en particulier 10 à 100 %, notamment 20 à 100 %, par rapport au nombre des éléments structurels récurrents du polymère.

Les polymères selon l'invention présentent avantageusement un poids moléculaire moyen compris entre 1 000 et 1 000 000 et tout particulièrement entre 1 000 et 350 000. Le poids moléculaire moyen des polymères peut être déterminé selon des méthodes connues en elles-mêmes, par exemple par diffusion de la lumière, osmométrie de pression de vapeur ou ultracentrifugation.

Il s'agit, pour les polymères selon l'invention, par exemple de polyesters, de polyesteramides, de polyamides, de polyimides, de polyamide-imides, de polyester-amide-imides, de polyéthers, de polyamines, de polyimines, de polyuréthanes, de produits de polycondensation, par exemple des novolacs, des organopolysiloxanes, ou des polymères que l'on obtient par homo- ou co-polymérisation de diènes, comme par exemple le butadiène, l'isoprène, du chloroprène ou leurs mélanges, éventuellement avec d'autres monomères à insaturation éthylénique, comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, un ester de l'acide acrylique, un ester de l'acide méthacrylique, l'acrylonitrile, le styrène, l'acétate de vinyle et ses produits de saponification, le chlorure de vinyle, le chlorure et le fluorure de vinylidène ou l'anhydride maléique, par exemple des caoutchoucs synthétiques de la Société Goodrich Chem. Corp. connus sous la marque commerciale "Hycar"® (co-

polymères du butadiène avec l'acrylonitrile ou le styrène) ou des copolymères du polybutadiène et du polyisoprène décrits dans le brevet US-A-3 862 101.

On peut préparer les polymères selon l'invention d'après des méthodes de synthèse connues en elles-mêmes pour la préparation de macromolécules comportant des groupes latéraux photoactifs. Il est fondamentalement question des voies suivantes :

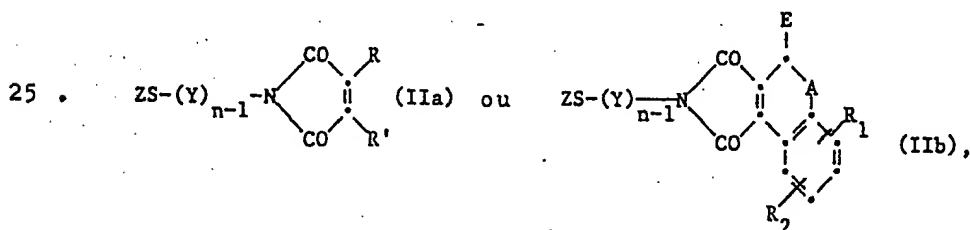
1) introduction des groupes imidyles de formules Ia et Ib dans des chaînes polymères existantes ;

2) formation des chaînes polymères à partir de monomères qui contiennent des groupes de formules Ia et Ib, la chaîne polymère pouvant être formée par polymérisation, polyaddition ou polycondensation.

Ainsi qu'il ressort de la définition générale, il peut s'agir pour les polymères selon l'invention également de copolymères formés d'éléments de structure comportant des groupes de formules Ia et/ou Ib et comportant d'autres éléments de structure, les divers éléments de structure pouvant être présents en une disposition statistique ou au moins partiellement sous forme séquencée.

De préférence, on prépare les polymères selon l'invention d'après la méthode d'incorporation, par exemple :

a) en fixant un composé de formule IIa ou IIb



(dans lesquelles R, R', R₁, R₂, A, E, Y et n ont le sens indiqué pour les formules Ia et Ib, et Z est, lorsque n vaut 1, un atome d'halogène comme le fluor ou le brome ou en parti-

culier le chlore, et lorsque n vaut 2, Z est un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène comme le fluor ou le brome et en particulier le chlore) sur un polymère comportant des doubles liaisons C=C, le rapport entre le composé de formule IIa ou IIb et le nombre des doubles liaisons présentes dans le polymère de départ se situant entre 1:20 et 1:1, notamment entre 1:10 et 1:1 et surtout entre 1:5 et 1:1, ou

- b) en faisant réagir un composé de formule IIa ou IIb (dans lesquelles n vaut 2 et Z est un atome d'hydrogène) par des réactions de condensation ou d'addition avec ouverture de cycle avec des polymères comportant des groupes fonctionnels convenables, comme des groupes -COOH, -COCl, anhydride ou $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, le rapport du composé de formule IIa ou IIb au polymère étant de 1:20 à 1:1, notamment de 1:10 à 1:1 et surtout de 1:5 à 1:1, par rapport au nombre des éléments structuels récurrents du polymère.

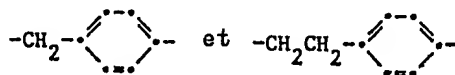
On utilise avantageusement des composés de formule IIa ou IIb, dans lesquels Z représente du chlore lorsque n vaut 1, et surtout des composés de formule IIa ou IIb, dans lesquels n vaut 2 et Z est un atome d'hydrogène ou de chlore.

Si les groupes Y sont substitués, il s'agit par exemple de substituants alkyles ou alcoxy comportant chacun 1 à 4 atomes de carbone, notamment 1 ou 2 atomes de carbone, de groupes nitro et surtout d'atomes d'halogène comme le brome et le fluor et en particulier le chlore. Si Y représente $-\text{C}_a\text{H}_{2a}-$, il peut s'agir de radicaux linéaires ou ramifiés qui sont de préférence non substitués ou sont substitués par des atomes d'halogène, surtout par du chlore.

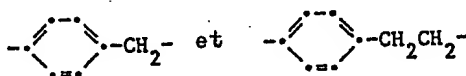
Comme exemples d'un tel radical, on peut citer un groupe éthylène, $-\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2-$, propylène-1,3 et propylène-1,2, diméthyl-2,2 propylène, chloro-1 propylène-1,3, tétraméthylène, hexaméthylène, octaméthylène, décaméthylène et dodécaméthylène. Si Y représente un groupe cycloalkylène, il s'agit en particulier du groupe cyclopentylène-1,3, cyclohexylène-1,3 et surtout cyclohexylène-1,4.

Si des groupes arylènes Y sont substitués, ils ne présentent de préférence qu'un substituant par noyau, notamment un groupe alkyle ou alcoxy ayant chacun 1 à 4 et surtout 1 ou 2 atomes de carbone ou un groupe nitro. Des exemples de groupes arylènes Y sont le groupe phénylène-1,2, phénylène-1,3 et phénylène-1,4, le groupe toluyène-1,3, le groupe méthoxy-5 phénylène-1,3, le groupe nitro-3 phénylène-1,4, le groupe naphtylène-1,7 et naphtylène-2,7. On préfère des groupes arylènes non substitués, surtout le groupe phénylène-1,4 et le groupe phénylène-1,3.

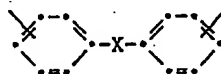
Comme groupes aralkylènes Y, on peut citer surtout les groupes :



et comme groupes alkylarylènes, surtout les groupes :



Si Y représente un radical bicyclique :



celui-ci est de préférence non substitué et relié en les positions 4,4'.

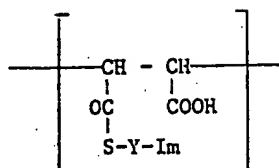
Les groupes alkyles R, R', R₁ et R₂ peuvent également être linéaires ou ramifiés, et ces symboles représentent par exemple un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle ou butyle secondaire. Si R₁ ou R₂ représente un atome d'halogène, il s'agit surtout d'atomes de chlore, de brome ou de fluor. Des groupes alkyles R₁ et R₂ sont avantageusement linéaires et présentent chacun 1 ou 2 atomes de carbone.

Avantageusement, R_1 et R_2 représentent cependant chacun un atome d'hydrogène.

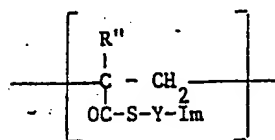
On préfère des polymères comportant des groupes latéraux de formule Ib, dans laquelle A représente $-\text{CH}_2-$, E, R_1 et R_2 sont chacun un atome d'hydrogène, n est le nombre 2 et Y est un groupe alkylène en C_2-C_8 (éventuellement substitués par de l'halogène, notamment du chlore), ou un groupe phénylène-1,3 ou phénylène-1,4, surtout ceux dans lesquels n, A, E, R_1 et R_2 ont le sens préféré indiqué ci-dessus et Y représente un groupe éthylène, $-\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2-$, phénylène-1,3 ou phénylène-1,4. On préfère particulièrement cependant des polymères comportant des groupements latéraux de formule Ia, dans laquelle R et R' représentent chacun un groupe méthyle, n est le nombre 1 et en particulier le nombre 2 et Y est un groupe alkylène en C_2-C_8 (éventuellement substitué par de l'halogène, notamment du chlore) ou un groupe phénylène-1,3 ou phénylène-1,4. On préfère tout particulièrement des polymères comportant des groupements latéraux de formule Ia, dans laquelle R et R' sont chacun un groupe méthyle, n vaut 2 et Y représente un groupe éthylène, $-\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2-$, ou un groupe phénylène-1,3 ou phénylène-1,4.

Comme exemples de polymères de départ, que l'on peut faire réagir avec des composés de formule IIa ou IIb, on peut citer du poly(acide acrylique), du poly(acide méthacrylique), et leurs dérivés, des copolymères de ces acides et d'autres monomères à insaturation éthylénique, des polymères et copolymères de l'anhydride maléique, des polymères comportant des groupes chloralkylènes réactifs, des polymères comportant des groupes glycidyles libres, comme des copolymères à base d'esters diglycidyliques de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, des polyamides, polyester et polyuréthannes au moins partiellement insaturés, des élastomères, comme du polybutadiène, du polyisoprène, du polychloroprène et des copolymères des diènes correspondants avec d'autres comonomères à insaturation éthylénique, par exemple ceux de la nature indiquée ci-dessus.

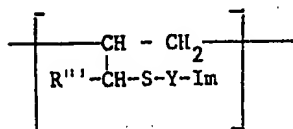
On préfère selon l'invention des polymères qui présentent des éléments structuraux récurrents répondant aux formules III à XVI :



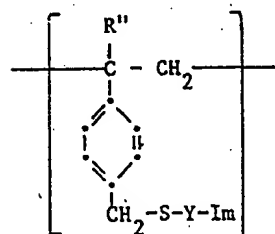
(III)



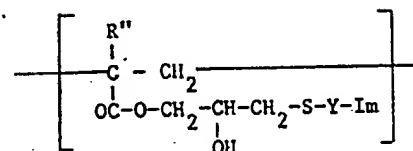
(IV)



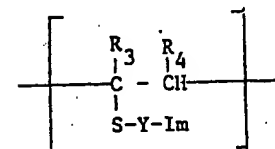
(V)



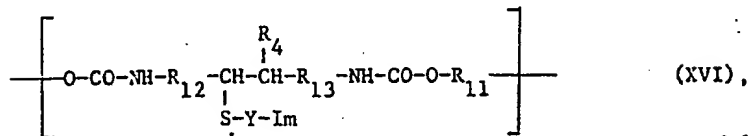
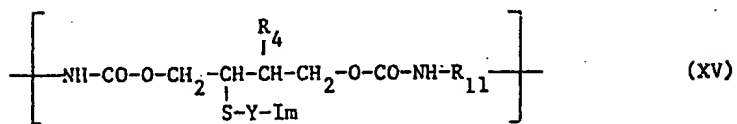
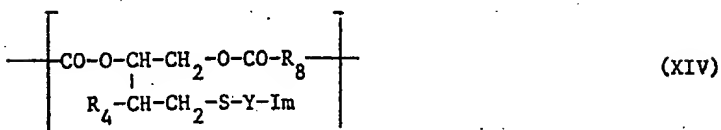
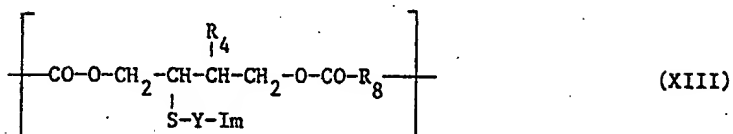
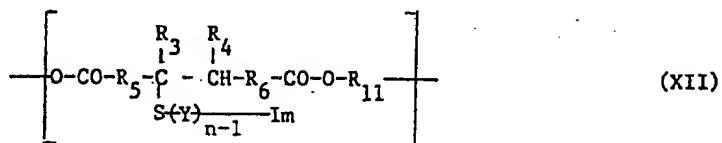
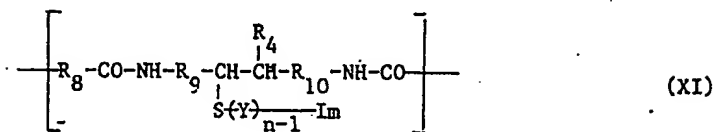
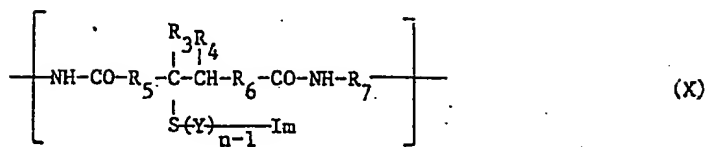
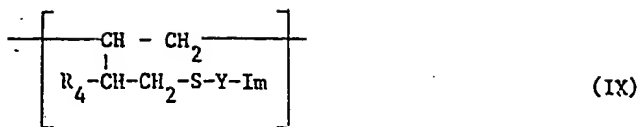
(VI)



(VII)

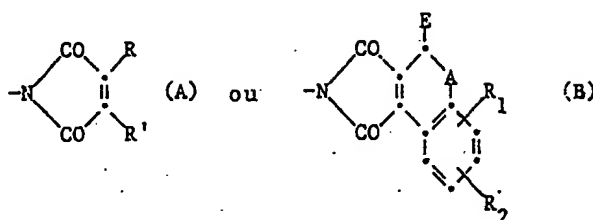


(VIII)



dans lesquelles

"Im" représente un radical de formule A ou B :



- et A, E, R, R', R₁ et R₂ ont le sens indiqué à propos des formules Ia et Ib,
- R'' est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
- R''' est un atome d'hydrogène ou OH,
- R₃ est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ou un halogène,
- R₄ est un atome d'hydrogène ou d'halogène,
- R₅ et R₆ représentent, indépendamment l'un de l'autre, une liaison directe ou -CH₂-, ou bien l'un des R₅ et R₆ est une liaison directe et l'autre représente -CH=CH- ou -(CH₂)₈,
- R₇ est le radical d'une diamine aromatique, notamment un radical phénylène-1,3 ou -1,4, le radical du diamino-4,4' diphénylméthane ou de l'oxyde de diamino-4,4' diphényle ou le radical d'une diamine aliphatique comportant 1 à 16 atomes de carbone et présentant éventuellement des doubles liaisons C=C-, notamment -C_oH_{2o}- dans lequel l'indice o vaut 1 à 7,
- R₈ est le radical d'un acide dicarboxylique aromatique, notamment le radical de l'acide téréphtalique ou isophtalique, ou le radical d'un acide dicarboxylique aliphatique comportant au moins 6 atomes de carbone et présentant éventuellement des doubles liaisons C=C, notamment -(CH₂)_p- où p vaut 4 à 12 et surtout 4 à 8,
- R₉ et R₁₀ représentent, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux aliphatiques éventuellement substitués et/ou

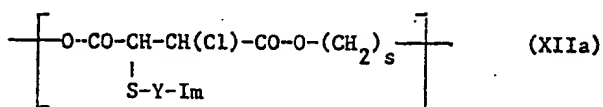
présentant des doubles liaisons C=C, et ayant au total 4 à 12 atomes de carbone dans les chaînes principales, R_{11} représente le radical benzénique ou $-C_qH_{2q}-$, où q vaut 2 à 10 et notamment 2 à 4, et

5 R_{12} et R_{13} représentent, indépendamment l'un de l'autre, $-(CH_2)_r$, où r vaut 1 à 5.

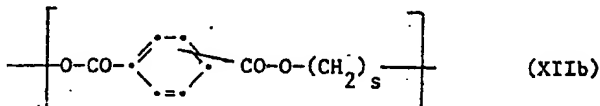
Dans les formules X et XII, les symboles R_5 et R_6 représentent de préférence la liaison directe et R_3 est un atome de chlore ou un groupe méthyle et notamment un atome d'hydrogène, ou bien R_3 est un atome d'hydrogène et R_5 et R_6 10 représentent chacun $-CH_2-$. De façon particulièrement préférée, R_3 représente dans les formules X et XII un atome d'hydrogène et R_5 et R_6 représentent chacun une liaison directe.

Si de tels polymères présentent des doubles liaisons C=C supplémentaires, d'autres radicaux de formule Ia ou Ib peuvent être fixés sur ces autres radicaux. Il peut s'agir, dans le cas des polymères cités, d'homo- ou de co-polymères, comme par exemple un copolyester de diols $HO-R_{11}-OH$ et de mélanges d'acides dicarboxyliques saturés et insaturés, comme 20 des mélanges de l'anhydride maléique et de l'acide téréphtalique, ou de leurs dérivés.

Comme polyesters, on préfère ceux qui consistent en des éléments structuraux récurrents de formules XIIa et XIIb :



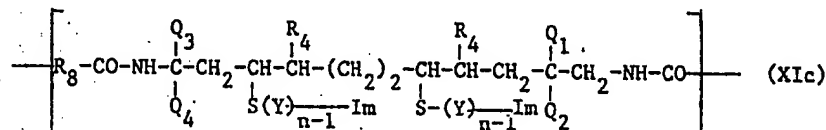
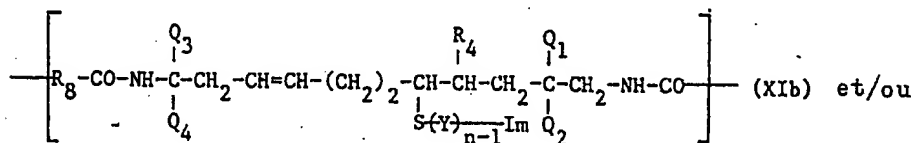
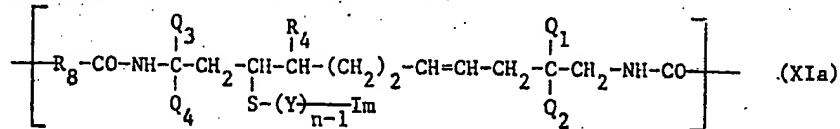
et



25 dans lesquelles Y représente un groupe phénylène-1,3 ou -1,4, éthylène et en particulier $-\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2-$, "Im" est un radical de formule B) dans laquelle A représente $-\text{CH}_2-$ et E, R_1 et R_2 sont chacun un atome d'hydrogène, et surtout un radical de formule A) dans laquelle R et R' sont chacun un groupe méthyle et s est un nombre valant 2 à 12. La proportion des grou- 30

pements de formules Ia ou Ib est alors avantageusement de 60 à 100 %, par rapport au nombre des doubles liaisons C=C présentes dans les polymères de départ.

- On préfère tout particulièrement des polyamides qui consistent en des éléments structurels récurrents répondant aux formules XIa, XIb et/ou XIc :



dans lesquelles :

- Q₁ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₂,
- 10 Q₂ est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₁₂,
- Q₃ est un groupe alkyle en C₁-C₁₂, cycloalkyle comportant 4 à 12 atomes de carbone de noyaux, aralkyle ayant 7 ou 8 atomes de carbone, ou un groupe aryle éventuellement substitué, et
- 15 Q₄ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₂, cycloalkyle ayant 4 à 12 atomes de carbone cyclique, aralkyle ayant 7 ou 8 atomes de carbone ou aryle éventuellement substitué, ou bien
- 20 Q₁ et Q₂ et/ou Q₃ et Q₄ forment ensemble un groupe alkylène ayant 3 à 11 atomes de carbone,
- R₄ a le sens indiqué ci-dessus et notamment il représente un atome de chlore, et
- R₈ représente le radical de l'acide téréphtalique, de l'acide isophtalique et/ou d'un acide dicarboxylique aliphatique saturé comportant 6 à 12 atomes de carbone.
- 25

Les diamines insaturées se trouvant à la base de ces polyamides peuvent s'obtenir par réduction ou déshydrata-

tion et réduction des nitriles obtenus à partir des oximes correspondantes décrites dans le brevet US-A-4 277 621.

De préférence, Q_1 représente un groupe alkyle en C_1-C_5 , Q_2 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_5 , ou bien Q_1 et Q_2 pris ensemble forment un groupe alkylène ayant 4 à 7 atomes de carbone, Q_3 est un groupe alkyle en C_1-C_7 , cycloalkyle en C_5-C_8 ou phényle non substitué, notamment un groupe alkyle en C_1-C_5 ou phényle non substitué, et Q_4 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_5 ,
 10 notamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

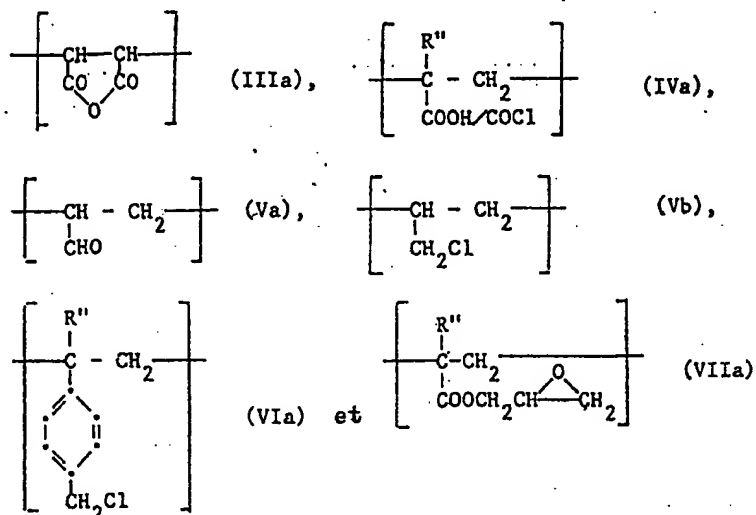
De façon particulièrement préférée, Q_1 représente un groupe méthyle ou éthyle, Q_2 est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ou éthyle, Q_3 est un groupe alkyle en C_1-C_5 ou phényle non substitué, et Q_4 est un atome d'hydrogène ou un
 15 groupe méthyle, R_4 un atome de chlore et R_8 le radical de l'acide téréphtalique, de l'acide isophtalique et/ou d'un acide dicarboxylique aliphatique saturé comportant 6 à 10 atomes de carbone.

On préfère tout particulièrement des polyamides
 20 constitués d'éléments structurels récurrents répondant aux formules XIa, XIb et/ou XIc, dans lesquelles Q_1 et Q_2 sont chacun un groupe méthyle, Q_3 est un groupe isopropyle, Q_4 un atome d'hydrogène, R_4 un atome de chlore, R_8 le radical de l'acide téréphtalique, isophtalique et/ou de l'acide adipique,
 25 surtout ceux dans lesquels Q_1 et Q_2 sont chacun un groupe méthyle, Q_3 un groupe isopropyle, Q_4 un atome d'hydrogène et R_8 le radical de l'acide téréphtalique et/ou le radical de l'acide adipique. Le nombre n est de préférence égal à 2, Y est un groupe éthylène, phénylène-1,3 ou phénylène-1,4 et notamment $-CH(Cl)CH_2-$, et "Im" est un radical de formule B), dans
 30 laquelle A représente $-CH_2-$ et E, R_1 et R_2 sont chacun un atome d'hydrogène, surtout cependant un radical de formule A) dans laquelle R et R' sont chacun un groupe méthyle.

En outre, on préfère des polymères qui consistent
 35 en des éléments structurels récurrents de formule VIII et/ou IX, surtout ceux dans la formule desquels R_4 est un atome

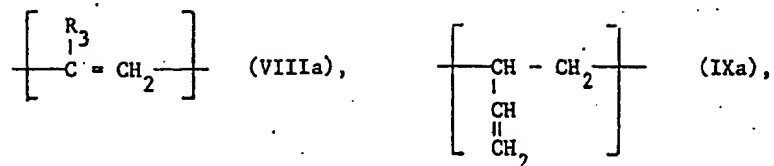
de chlore, R_3 un atome d'hydrogène, Y représente un groupe éthylène, $-\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2-$ et notamment phénylène-1,3 ou phénylène-1,4, et "Im" est un radical de formule B) dans laquelle A représente $-\text{CH}_2-$ et E, R_1 et R_2 sont chacun un atome d'hydrogène, et surtout un radical de formule A) dans laquelle R et R' sont chacun un groupe méthyle. La proportion des groupements de formule Ia ou Ib est alors avantageusement de 60 à 100 % par rapport au nombre des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ présentes dans les polymères de départ.

On peut obtenir des polymères présentant des éléments structuraux récurrents répondant aux formules III à VII en faisant réagir des composés de formule IIa ou IIb (dans lesquelles n vaut 2 et Z représente H) avec des polymères comportant des groupes fonctionnels convenables, par exemple ceux répondant aux formules IIIa, IVa, Va, Vb, VIa ou VIIa :

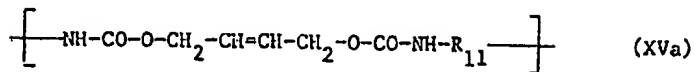
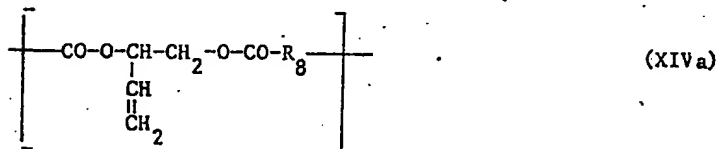
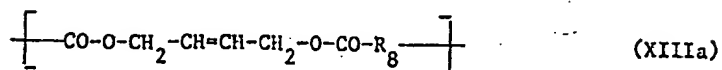
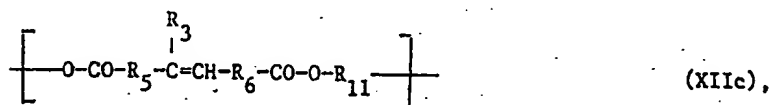
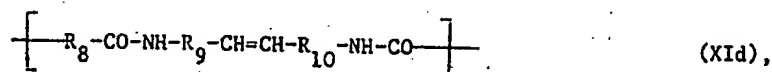
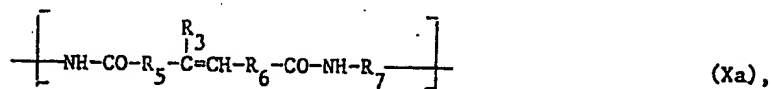


dans lesquelles R'' et R''' ont le sens indiqué ci-dessus.

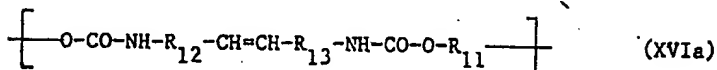
Des polymères comportant des éléments structuraux récurrents répondant aux formules VIII à XVI peuvent s'obtenir par fixation de composés répondant aux formules IIa et IIb (dans lesquelles n vaut 1 ou 2 et Z est un atome d'hydrogène ou d'halogène, notamment du chlore) sur des polymères comportant des éléments structuraux récurrents répondant aux formules suivantes :



par exemple du polybutadiène-1,4, du polychloroprène, du polyisoprène ou du polybutadiène-1,2 :



et



Les symboles R_3 et R_6 à R_{13} y ont le sens indiqué ci-dessus. Les polymères de départ sont connus ou peuvent être préparés par des méthodes connues en elles-mêmes.

L'incorporation de composés répondant aux formules
5 IIa ou IIb dans des polymères existants peut s'effectuer de façon connue en soi. La fixation des composés répondant aux formules IIa ou IIb (dans lesquelles Z est un halogène) sur des polymères comportant les doubles liaisons $C=C$ s'effectue
10 avantageusement dans des solvants organiques inertes convenables, à l'abri de l'humidité et à des températures comprises entre $-20^\circ C$ et $+50^\circ C$, avantageusement entre 0 et $30^\circ C$. La fixation de composés répondant aux formules IIa ou IIb (dans lesquelles n vaut 2 et Z est un atome d'hydrogène) sur des polymères comportant des doubles liaisons $C=C$ s'effectue avan-
15 tageusement aussi dans un solvant organique inerte et sous atmosphère de gaz inerte, comme l'azote, à des températures comprises entre 50° et $150^\circ C$, de préférence entre 70 et $90^\circ C$. Cette réaction s'effectue par un mécanisme radicalaire et elle est donc réalisée avec addition de générateurs ou amorceurs
20 de radicaux. Des solvants convenables pour ces réactions de fixation sont par exemple des hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques comme le benzène, le toluène, du chlorobenzène, du dichlorobenzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone ; des amides cycliques ou aliphatiques, comme la N-méthyl-pyrrolidone-2, la N-éthyl-pyrrolidone-2, le N-méthyl-
25 caprolactame-epsilon, le N,N-diméthylformamide, le N,N-diméthylacétamide et le N,N-diéthylacétamide. Comme amorceurs ou générateurs de radicaux, on peut utiliser des composés connus en eux-mêmes; on préfère du peroxyde de dibenzoyl et de l'al-
30 pha, alpha'-azoisobutyronitrile.

L'incorporation de composés répondant aux formules IIa ou IIb (dans lesquelles n vaut 2 et Z est un atome d'hydrogène) dans des polymères comportant des groupes fonctionnels convenables, à l'aide de réactions de condensation ou
35 des réactions d'addition avec ouverture de cycle, s'effectue avantageusement aussi dans un solvant organique inerte ou dans

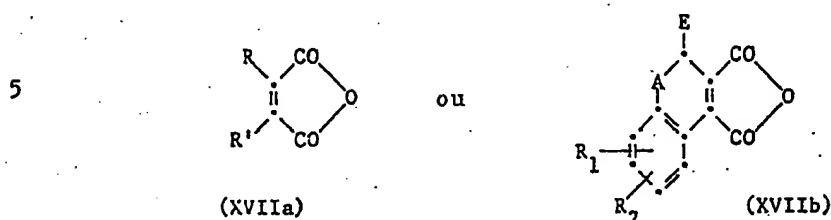
un mélange de solvants, de préférence, pour les réactions de condensation, à des températures comprises entre -20°C et $+100^{\circ}\text{C}$. On effectue avantageusement à température élevée, en général à des températures comprises entre 80° et 120°C ou à la température du reflux, les réactions d'addition avec ouverture de cycle. Des solvants convenables pour ces réactions sont par exemple des cétones aliphatiques et cycliques, comme l'acétone, la méthyl éthyl cétone, la cyclohexanone, la cyclopentanone ; des éthers cycliques comme le tétrahydrofurane et le dioxanne ; des amides cycliques et aliphatiques, comme la N-méthyl pyrrolidone-2, le N-méthyl caprolactame-epsilon, le N,N-diméthylformamide, le N,N-diméthylacétamide ou le N,N-diéthylacétamide ; des dialkylsulfoxydes, comme le diméthylsulfoxyde et le diéthylsulfoxyde.

Après la réaction, on peut soumettre les polymères modifiés, comportant des groupes imidyles selon la définition, à une précipitation dans des agents convenables de précipitation comme l'oxyde de diéthyle, l'oxyde de di-n-propyle, le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le pentane normal, l'hexane normal, le benzène ou le toluène.

Des polymères selon l'invention peuvent également être obtenus par fixation de composés répondant aux formules IIa ou IIb (dans lesquelles Z représente H ou un halogène et n vaut 2) sur de l'acétylène et copolymérisation des monomères ainsi obtenus, éventuellement en présence d'autres monomères à insaturation éthylénique, comme l'acide acrylique et l'acide méthacrylique et leurs esters, l'acétate de vinyle ou l'anhydride maléique. On peut également fixer des composés répondant aux formules IIa ou IIb (dans lesquelles Z représente H) par exemple sur des halogénures d'acides dicarboxyliques insaturés et faire réagir les composés ainsi obtenus avec des composants convenables pour une co-condensation, comme des diamines ou des diols.

L'invention concerne également les produits de départ de formules IIa et IIb, dans la mesure où ils sont nouveaux. Les significations préférées pour R, R', R₁, R₂, A, E,

n et Y sont celles indiquées ci-dessus. On peut préparer ces produits selon des méthodes connues en elles-mêmes, par exemple en faisant réagir un anhydride de formule XVIIa ou XVIIb (n valant 2) :

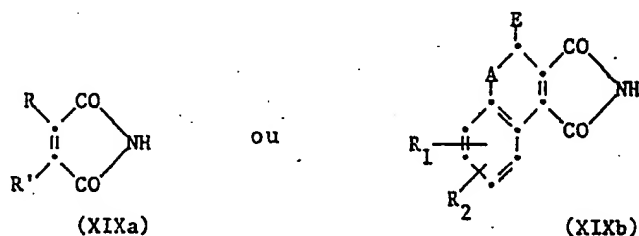


avec un composé de formule XVIII :



et en traitant éventuellement les composés obtenus, de type mercapto, avec un halogène élémentaire, surtout Br_2 et Cl_2 .

10 On peut obtenir des composés de formule IIa ou IIb, dans lesquelles n vaut 1, en traitant un composé de formule XIXa ou XIXb :



15 avec un agent d'introduction de S-halogène, comme du dichlorure de soufre, du dibromure de soufre ou du tétrafluorure de soufre, éventuellement en présence d'un agent de fixation des acides, comme la pyridine ou la triéthylamine. Les symboles R, R', R₁, R₂, A, E et Y ont alors le sens indiqué à propos des formules Ia et Ib.

On entreprend avantageusement les réactions ci-dessus en présence d'un solvant organique inerte. Pour la réaction des anhydrides répondant aux formules XVIIa et XVIIb avec les aminothiols de formule XVIII, conviennent par exemple des hydrocarbures aromatiques comme le benzène et le toluène.

La réaction des composés du type mercapto avec l'halogène élémentaire comme, également, la réaction des composés répondant aux formules XIXa et XIXb avec l'agent d'introduction de S-halogène est avantageusement réalisée dans un hydrocarbure aliphatique ou aromatique halogéné, comme le tétrachlorure de carbone, le tétrabromure de carbone, le dichlorométhane, le chloroforme ou du dichlorobenzène.

Les polymères selon l'invention peuvent se réticuler sous l'influence de la lumière et ils conviennent par exemple pour préparer des revêtements, résistant bien aux solvants, sur des matières diverses, surtout des métaux comme l'aluminium, le cuivre et l'acier, ou pour préparer des plaques d'impression pour un procédé d'impression en offset, pour préparer des vernis pour offset photo, pour la photographie non classique, par exemple pour préparer des images photographiques par photoréticulation. On les utilise avantageusement pour préparer des plaques d'impression offset ou ce que l'on appelle des matières photorésistantes pour préparer des circuits imprimés selon des méthodes connues en elles-mêmes. Pour la dernière application, on éclaire, à travers un masque présentant l'image conductrice, le côté de la plaque conductrice muni de la couche photosensible et l'on développe ensuite, les endroits non éclairés de la couche étant enlevés par le liquide de développement. L'éclairage peut être réalisé par exemple à l'aide de la lumière du soleil, de la lumière d'un arc au charbon ou de lampes au Xénon. On effectue avantageusement l'éclairage à l'aide de lampes à pression élevée de mercure. Les matériaux de support peuvent être revêtus des polymères photosensibles par application de techniques usuelles en soi, par exemple par un procédé d'immersion,

de projection de pulvérisation, de coulée centrifuge, en cascades, à l'aide d'une racle ou d'une machine à enduire à rideau fondu ou par ce que l'on appelle du "revêtement à l'aide de rouleaux ou cylindres".

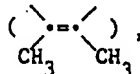
- 5 Les produits réticulés que l'on peut obtenir à l'aide des polymères selon l'invention, notamment des polyamides, se caractérisent par une bonne solidité aux solvants, une grande résistance aux frottements, une bonne adhérence sur des matières de support, notamment des métaux, ainsi que par
- 10 une grande photosensibilité. Par rapport à des polymères comparables ne comportant pas de groupes imidyles latéraux selon la définition ici donnée, les polymères non encore réticulés manifestent une meilleure solubilité dans divers solvants comme le méthanol, l'éthanol, le chloroforme et le N,N-
- 15 diméthylformamide.

Exemple 1

- On disperse 124,6 g (0,988 mole) d'anhydride diméthylmaléique et 80 g (1,037 mole) de mercapto-2 éthylamine dans 1150 ml de toluène. Sous un reflux de toluène, on sépare
- 20 l'eau formée. On soumet la solution limpide refroidie à trois extractions avec à chaque fois 300 g d'eau, on sépare la couche aqueuse et l'on déshydrate à l'aide de CaCl_2 la solution toluénique que l'on distille. Le N-(mercapto-2 éthyl)-diméthylmaléimide distille à $94^\circ\text{C}/1 \text{ Pa}$. Quantité obtenue : 120 g
- 25 (65,6 % de la théorie).

Analyse élémentaire :

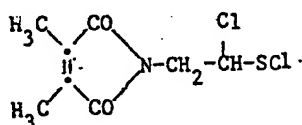
Calculé : C 51,87 H 5,99 N 7,56 S 17,31 %
 Trouvé : C 51,83 H 5,94 N 7,51 S 16,92 %.

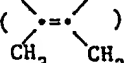
Spectre de RMN : δ (ppm): 2,5 (), 3,7 (-N-CH₂-),

- 30 2,7 (-CH₂-S-), 1,4 (S-H).

Dans un ballon de sulfonation, de 1000 ml, comportant une introduction de Cl_2 , un agitateur, un tube de CaCl_2 et une ampoule à robinet, on introduit 400 ml de CCl_4

- et l'on sature de Cl_2 à 20°C . A la solution refroidie entre 0 et 5°C , on ajoute goutte à goutte, en continuant d'introduire Cl_2 en l'espace de 30 minutes une solution de 29,5 g de N-(mercapto-2 éthyl)-diméthylmaléimides dans 250 ml de CCl_4 .
- 5 On continue l'introduction de Cl_2 à 5°C durant 30 minutes puis durant 2 heures encore à 20°C . On retire le solvant jusqu'à poids constant. On obtient 46 g de chlorure de sulfényle du N-(mercapto-2 éthyl)-diméthylmaléimide de formule :



Spectre de RMN : δ (ppm): 2,0 (, 4,15 ($-\text{N}-\text{CH}_2-$).

- 10 5,6 (1H, $-\text{CH}(\text{Cl})-\text{S}-$).

Exemple 2.

- On disperse 94,6 g (0,75 mole) d'anhydride diméthylmaléique et 93,9 g (0,75 mole) d'amino-4 thiophénol dans 750 ml de toluène et l'on chauffe au reflux, ce qui provoque la dissolution, dans le toluène, des produits de départ dispersés.
- 15 Pendant 130 heures de chauffage au reflux, il se sépare 9 ml d'eau. On retire ensuite le toluène, et le N-(mercapto-4 phényl diméthyl)-maléimide obtenu distille à $155-160^\circ\text{C}/13$ Pa. On obtient 91,0 g (soit 52,0 % de la théorie); point de fusion
- 20 124-126 $^\circ\text{C}$.

Analyse élémentaire :

Calculé : C 61,80 H 4,72 N 6,01 S 13,73 %
 Trouvé : C 61,75 H 4,81 N 5,95 S 13,65 %.

- Dans un ballon de sulfonation de 1000 ml, comportant une introduction de Cl_2 , un agitateur, un tube à CaCl_2 , un réfrigérant à reflux et une ampoule à robinet, on place
- 25 500 ml de CCl_4 . On introduit Cl_2 durant 15 minutes entre 0 et 5°C . En continuant d'introduire Cl_2 , on ajoute goutte à goutte

- en 90 minutes une solution de 28,0 g de N-(mercapto-4 phényl)-diméthylmaléimide dans 300 ml de CCl_4 . Puis l'on introduit durant 1 heure encore Cl_2 . Après retrait complet du solvant, on obtient 28,0 g (87,1 % de la théorie) du chlorure de sulfényle de N-(mercapto-4 phényl)-diméthylmaléimide, que
- 5 l'on peut utiliser sans purification supplémentaire.

Analyse élémentaire :

Calculé : C 53,83 H 3,76 N 5,23 Cl 13,24 S 11,97 %
 Trouvé : C 53,70 H 3,83 N 5,46 Cl 13,76 S 11,47 %.

10 Exemple 3

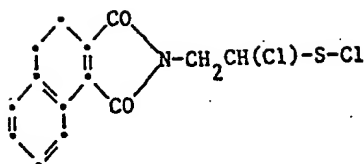
On disperse 11,3 g (0,0565 mole) d'anhydride de l'acide dihydro-3,4 naphthalène dicarboxylique-1,2 [préparé d'après Org. Syntheses, Col. Vol. 2, 194 (1943)] et 4,36 g de mercapto-2 éthylamine (0,0565 mole) dans 500 ml de toluène.

- 15 On chauffe la dispersion au reflux. Pendant 40 heures de chauffage au reflux, il se sépare environ 1 ml d'eau. On chasse le toluène par distillation sous vide, on dissout dans 100 ml de CHCl_3 le produit précipité et l'on l'extraît quatre fois en utilisant à chaque fois 150 ml de HCl à 1 %. On lave ensuite
- 20 deux fois la phase de CHCl_3 avec 200 ml d'eau à chaque fois, on déshydrate sur chlorure de calcium et évapore. On obtient 14,2 g (96,9 % de la théorie) de N-(mercapto-2 éthyl)-dihydro-3,4 naphthalène-dicarboximide-1,2. On effectue toutes les opérations sous éclairage à la lumière jaune.

25 Analyse élémentaire :

Calculé : C 64,86 H 5,02 N 5,41 S 12,36 %
 Trouvé : C 64,70 H 4,90 N 5,31 S 12,22 %.

- On ajoute goutte à goutte 14 g (0,054 mole) du N-(mercapto-2 éthyl)-dihydro-3,4 naphthalène dicarboximide-1,2,
- 30 en l'espace de 70 minutes entre 0 et 5°C et avec introduction simultanée de Cl_2 , à 500 ml de CCl_4 , qui est saturé de chlore. Après achèvement de l'addition, on introduit du chlore durant 1 heure encore. Puis l'on retire le solvant et l'on sèche à 50°C/1700 Pa le composé obtenu, de formule :



On effectue toutes les opérations sous lumière jaune. Quantité obtenue : 20,0 g.

Spectre de RMN : δ (ppm) : 4,15 ($-N-CH_2$), 5,6 (1H, $-CH(Cl)-S-$).

On utilise sans autre purification le chlorure de sulfényle ci-dessus pour la réaction avec des polymères insaturés [voir l'exemple 21].

Exemple 4

On dissout 10,5 g (0,084 mole) de diméthylmaléimide dans 45 ml de CH_2Cl_2 et on refroidit jusqu'à $-10^\circ C$. Puis l'on ajoute 11,2 g (0,109 mole) de SCl_2 fraîchement distillé. A la solution obtenue, de couleur orange, on ajoute goutte à goutte entre 0 et $10^\circ C$ 7,3 g (0,092 mole) de pyridine et l'on agite le mélange réactionnel durant 4 heures à $25^\circ C$. On sépare par filtration le produit précipité, et l'on concentre et sèche le filtrat. On obtient 14,1 g (87,7 % de la théorie) de chlorure de diméthylmaléimide-N-sulfényle.

Analyse élémentaire :

Calculé : H 3,16 N 7,31 Cl 18,50 S 16,73 %

Trouvé : H 3,75 N 7,90 Cl 16,90 S 15,90 %.

Exemples 5 à 15

Dans un ballon de sulfonation de 100 ml, équipé d'un tube d'introduction et de retrait d'azote, d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à robinet, on introduit des solutions à 5 % des polyamides insaturés, indiqués dans le tableau I suivant, dans du chloroforme anhydre. Puis, pour dissoudre le polyamide, on ajoute goutte à goutte sous agitation intense en l'espace de 30 minutes à $20^\circ C$ une solution chloroformique à 20 % du chlorure de sulfényle de l'exemple 1. La température s'élève alors

pour passer à 25 à 30°C. On maintient la solution durant 16 heures en atmosphère d'azote puis on la concentre à 1/3 de son volume. On précipite dans 1 litre d'oxyde de diéthyle anhydre le polymère obtenu et on le sèche à 40°C sous vide poussé.

5

On utilise les polyamides insaturés suivants :

a) polyamide obtenu à partir de l'acide adipique et du diméthyl-2,2 isopropyl-11 diamino-1,11 undécadiène-4,8 (DUD) ;

10

b) polyamide obtenu à partir de l'acide téréphtalique et de DUD ;

c) copolyamide obtenu à partir de l'acide téréphtalique (80 moles %), de l'acide adipique (20 moles %) et de DUD.

TABLEAU I

Exemple N°	Polyamide de départ				Chlorure de sulfényle (g)	Polyamide ayant réagi				Rendement (g)
	Type	Quan- tité (g)	η red ¹⁾ (dl/g)	Tg * (°C)		% des doubles liaisons ayant réagi	Tg °C	η red ¹⁾ (dl/g)		
5	a	4	0,90	+41	1,54	26,7	-3	0,40	4,97	
6	a	3,6	0,90	+41	1,80	31,4	+6	0,19	5,40	
7	a	3,6	0,90	+41	2,50	51,1	+10	0,20	6,53	
8	a	4	0,90	+41	3,02	56,4	+31	0,19	7,59	
9	a	4	0,90	+41	5,91	83,7	+44	0,15	9,33	
10	a	3,6	0,90	+41	6,43	86,3	+60	0,14	8,54	
11	a	3,6	0,90	+41	9,25	95	+70	0,13	9,04	
12	a	5	0,55	+31	18,0	100	+74	—	12,55	
13	b	15,0	0,23	+108	33,9	env. 100	+105	0,15	37,0	
14	b ²⁾	10,0	0,78	+115	22,6	env. 100	+106	0,13	26,5	
15	c	10,0	0,72	+105	22,9	env. 100	+102	0,22	25,5	

1) Mesuré dans le cas de solutions à 0,5 % dans du m-crésol à 25°C.

2) Réaction dans une suspension chloroformique du polyamide qui passe en solution pendant la réaction.

* Tg : température de transition vitreuse.

** env. : environ.

Exemple 16

On dissout dans 130 ml de CHCl_3 10 g d'un polyester obtenu à partir de propylène-glycol-1,3, d'anhydride maléique et d'anhydride phthalique (5,46 % en poids de doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$), présentant une température de transition vitreuse T_g de 25°C et une viscosité de 1000 mPa.s à 20°C ; et l'on fait réagir, comme décrit à l'exemple 5, avec 14 g du chlorure de sulfényle selon l'exemple 1 puis l'on effectue le traitement d'élaboration. On obtient 11,5 g. Analyse élémentaire du produit obtenu : N 1,56 % ; S 3,10 % ; $T_g = 17^\circ\text{C}$. Réaction avec le chlorure de sulfényle : environ 80 % des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ présentes.

Exemple 17

On dissout 4,8 g (0,089 mole) de polybutadiène (36 % de 1,4-cis, 54 % de 1,4-trans ; 10 % de vinylo-1,2 ; poids moléculaire moyen $\bar{M}_w = 0,23 \times 10^6$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,9$) dans 360 g de toluène anhydre et l'on fait réagir, selon le procédé décrit dans l'exemple 5, avec 22,5 g du chlorure de sulfényle selon l'exemple 1. Le traitement d'élaboration du polymère obtenu s'effectue également comme décrit à l'exemple 5. Quantité obtenue : 24 g ; température de transition vitreuse $T_g = 23^\circ\text{C}$. Analyse élémentaire : N 4,5 % S 8,3 % Cl 21,5 %

Exemple 18

On dissout 5,0 g (0,0138 mole) d'un polyamide obtenu à partir de l'acide adipique et du diméthyl-2,2 isopropyl-11 diamino-1,11 undécane-4,8 dans 68 ml de chloroforme anhydre et l'on introduit dans un ballon de sulfonation de 300 ml, équipé d'une entrée et d'une sortie d'azote, d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant de reflux et d'une ampoule à robinet. Puis l'on introduit goutte à goutte à 20°C , sous agitation intense, lentement une solution de 11,1 g (0,0414 mole) du chlorure de sulfényle du N-(mercapto-4 phényl)-diméthylmaléimide dans 51 ml de CHCl_3 et on laisse le mélange réactionnel reposer durant 16 heures sous azote. On précipite le polymère dans 2 litres d'oxyde de diéthyle anhydre

et on le sèche à 20°C durant 24 heures sous vide poussé.

Quantité obtenue : 10,7 g (86,4 % de la théorie).

Analyse élémentaire : C 61,83 % H 6,45 % N 6,31 %

S 6,39 % Cl 6,17 %.

5 $\eta_{red} = 0,39$ dl/g (solution à 0,5 % dans du m-crésol à 25°C) ;

Tg = 69°C.

Taux de réaction des doubles liaisons = 66,0 %.

Exemple 19

On dissout 3 g (0,0555 mole) de polybutadiène (36 %
10 de 1,4-cis, 54 % de 1,4-trans ; 10 % de vinyle-1,2 ; $\bar{M}_w = 0,23 \times 10^6$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,9$) dans 197 g de toluène anhydre et l'on fait réagir, comme décrit à l'exemple 18, avec 13,4 g (0,050 mole) du chlorure de sulfényle de N-(mercapto-4 phényl)-diméthylmaléimide. Le traitement d'élaboration du polymère ob-
15 tenu s'effectue également comme décrit à l'exemple 18. Quantité obtenue : 15,0 g (91,5 % de la théorie).

Analyse élémentaire : C 64,31 % H 5,72 % N 3,73 % S 8,40 %

Cl 9,34 %.

20 $\eta_{red} = 1,86$ dl/g (solution à 0,5 % dans du m-crésol à 25°C) ;
Tg = 49°C. Taux de réaction des doubles liaisons = 85,1 %.

Exemple 20

On dissout 5 g (0,0138 mole) du polyamide décrit à l'exemple 17 et 10,2 g (0,0552 mole) de N-(mercapto-2 éthyl)-diméthylmaléimide dans 75 ml de N,N-diméthylformamide et l'on
25 introduit dans un ballon de sulfonation de 300 ml, équipé d'une entrée et d'une sortie d'azote, d'un thermomètre, d'un agitateur et d'un réfrigérant de reflux. A cette solution, on ajoute goutte à goutte à 80°C en l'espace de 6 heures une solution de 13,3 g de peroxyde de dibenzoyl dans 150 ml de N,N-
30 diméthylformamide, et l'on maintient le mélange réactionnel durant 15 heures encore à la même température. Puis l'on précipite le polymère dans un excès de vingt fois d'oxyde de diéthyle et on le sèche sous vide poussé à 20°C. Quantité obtenue : 3,8 g ; Tg = 11°C ; $\eta_{red} = 0,45$ dl/g (solution à
35 0,5 % dans du m-crésol à 25°C). Analyse élémentaire : S 1,79 % (pour 100 % de réaction, théoriquement 8,75 %). Cela corres-

pond à environ 20 % de réaction des doubles liaisons C=C du polyamide avec le composé de type mercapto.

Exemple 21

- A une solution de 5 g (0,0138 mole) d'un polyamide
 5 obtenu à partir de l'acide adipique et du diméthyl-2,2 isopropyl-11 diamino-1,11 undécadiène-4,8 dans 68 moles de chloroforme, on ajoute goutte à goutte en atmosphère d'azote à 20°C, en l'espace de 60 minutes, une solution de 8,1 g (0,0276 mole) du chlorure de sulfényle selon l'exemple 3.
 10 Après 5 heures de réaction, on précipite le polymère dans 3 litres d'oxyde de diéthyle, on filtre et sèche à 20°C sous vide poussé. On effectue toutes les opérations en lumière jaune. On obtient 7,8 g (59,5 % de la théorie) du polymère. D'après l'analyse de S et de Cl, on calcule un taux de réaction
 15 d'environ 80 % des doubles liaisons C=C du polymère de départ. Analyse élémentaire : C 60,20 % H 6,9 N 6,0 S 4,87
 Cl 11,60 %.

Exemple 22

- A une solution de 5 g (0,038 mole) d'un polyamide
 20 dérivé de l'acide adipique et du diméthyl-2,2 isopropyl-11 diamino-1,11 undécadiène-4,8 dans 68 ml de chloroforme, on ajoute goutte à goutte en atmosphère d'azote à 20°C, en l'espace de 50 minutes, une solution de 13 g (0,0678 mole) du chlorure de sulfényle de l'exemple 4 dans 50 ml de chloroforme.
 25 Après 15 heures de réaction, on précipite dans 3 litres d'oxyde de diéthyle le polymère obtenu et on le sèche à 20°C sous vide poussé ; η red. = 0,49 dl/g (solution à 0,5 % dans du m-crésol à 25°C). Quantité obtenue : 9,9 g.
 Analyse élémentaire : C 49,16 H 5,90 N 8,20 S 7,50
 30 Cl 14,47 %.

Exemples 23 à 26

- On fait réagir un polybutadiène selon l'exemple 19 avec le chlorure de sulfényle du N-(mercapto-4 phényl)-diméthylmaléimide de l'exemple 19. Les rapports pondéraux, l'analyse élémentaire, les valeurs de la température de transition vitreuse (Tg) et de η red. ressortent du tableau A suivant :

TABLEAU A

Exem- ple N°	Quantité du polybutadiène (g)	Chlorure de sulfényle (g)	Polybutadiène ayant réagi					
			Rende- ment (g)	Analyse élément. (%)			Tg (°C)	η_{red}^1 (dl/g)
				N	S	Cl		
23	3,00	0,17	3,01	< 0,3	0,60	0,70	-84,6	3,48
24	3,00	0,41	3,12	0,60	1,25	1,50	-79,4	3,42
25	3,00	0,83	3,63	0,98	2,37	2,74	-68,9	3,03
26	3,00	1,67	4,32	1,72	4,08	4,57	-48,1	2,75

1) sous forme de solution à 0,5 % dans le toluène à 25°C.

(*) analyse élément. : analyse élémentaire.

Exemple 27

10 Réaction d'un polyester insaturé dérivant de l'anhydride maléique et du bis-hydroxyméthylcyclohexane avec le chlorure de sulfényle du N-(mercapto-4 phényl)-diméthylmaléimide.

On dissout dans 100 ml de chloroforme 3 g du polyester (analyse élémentaire C 64,15 % (calculé 64,27 %), H 7,01 % (calculé 7,19 %, $\eta_{red} = 0,92$ dl/g dans le cas d'une solution à 0,5 % dans du méta-crésol à 25°C). Dans la solution, on ajoute goutte à goutte en 30 minutes 3,58 g du chlorure de sulfényle du N-(mercapto-4 phényl)-diméthylmaléimide et on

20 laisse reposer durant 48 heures à 20°C. Puis l'on concentre la solution et l'on précipite le polymère dans du méthanol et on le sèche sous vide. Quantité obtenue : 1,88 g.

Données analytiques : Tg = 16,6°C ; $\eta_{red} = 0,07$ dl/g (solution à 0,5 % dans du m-crésol à 25°C) ;

25 analyse élémentaire : C 58,0 % (calculé 58,59 %), H 5,20 % (calculé 5,33 %), N 2,5 % (calculé 2,85 %), S 6,05 % (calculé 6,52 %), Cl 7,0 % (calculé 7,21 %). Les valeurs calculées se rapportent au cas d'un taux de réaction de 100 % des doubles liaisons du polymère avec le chlorure de sulfényle.

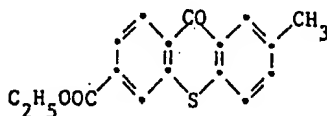
Exemple 28

Réaction d'un polyester insaturé, dérivant du butène-2 diol-1,4 et de l'acide adipique avec le chlorure de sulfényle du N-(mercapto-4 phényl)-diméthylmaléimide.

- 5 On dissout, dans 100 ml de chloroforme anhydre, 3 g du polyester [η red = 0,32 dl/g dans le cas d'une solution à 0,5 % dans du m-crésol à 25°C ; Tg = -5°C ; Tm = +62°C). A la solution, on ajoute goutte à goutte en 20 minutes 4,05 g du chlorure de sulfényle du N-(mercapto-4 phényl)-diméthylmaléimide dans 60 ml de chloroforme. On laisse reposer la solution durant 48 heures à 20°C, puis on la concentre au tiers de son volume. On précipite le polymère à l'aide d'éther et on le sèche sous vide à 20°C. Quantité obtenue : 5,63 g.
- 10 Données analytiques : Tg = 34,1°C ; η red = 0,12 dl/g (solution à 0,5 % dans du m-crésol à 25°C) ; analyse élémentaire : C 56,6 % (calculé 56,71 %), H 5,4 % (calculé 5,19 %), N 2,7 % (calculé 3,01 %), S 6,3 % (calculé 6,88 %), Cl 7,7 % (calculé 7,61 %). Les valeurs calculées se rapportent à un taux de réaction de 100 % des doubles liaisons du polymère avec le chlorure de sulfényle.
- 20

Exemples d'applicationExemple I

On dissout 1 g de chacun des polymères indiqués dans le tableau II suivant et 50 mg du composé de formule :



- 25 dans 5,4 ml à chaque fois du solvant également indiqué au tableau II. On applique les solutions, à l'aide d'une racle de 50 μ m, sur une plaque conductrice en cuivre et l'on sèche durant 3 minutes à 100°C.

- 30 On éclaire les revêtements à travers un coin échelonné ("21 Step Sensitivity Guide de Stouffer") à une distance de 70 cm d'une table à vide à l'aide d'une lampe de 5000 W à haute pression de mercure, et l'on développe ensuite.

TABLEAU II

Polymère selon l'exemple	Temps d'éclairage (s/2000 W)	Développé		Dernier échelon du coin échelonné formant une image
		dans	Temps (s)	
9-12	20	CHCl ₃	60	5-7
9-12	30	CHCl ₃	60	6-8
13	60	CHCl ₃	30	4
13	90	CHCl ₃	30	5
13	120	CHCl ₃	30	6
14	30	CHCl ₃	30	9
14	60	CHCl ₃	30	10
14	90	CHCl ₃	30	13
15	30	CHCl ₃	30	9
15	60	CHCl ₃	30	11
15	90	CHCl ₃	30	12
18	1200	CHCl ₃	60	6
19	30	DMF	120	12
19	30	Dioxanne	180	12
19	60	DMF	120	14
16	20	CHCl ₃ /éthanol (2:1)	60	2
16	30	CHCl ₃ /éthanol (2:1)	60	3
23	5	Toluène	180	9
24	5	Toluène	180	10
25	5	Toluène	240	11
26	5	Toluène	300	13
27	{ 600 1200	CHCl ₃	15	3
		CHCl ₃	15	6
29	1200	CHCl ₃	10	1

DMF : diméthylformamide.

Exemple II

On applique, à l'aide d'une racle de 50 μ m, une solution de 0,5 g du polymère selon l'exemple 21 dans 9,5 g de N,N-diméthylformamide sur une plaque conductrice en cuivre et l'on sèche durant 5 minutes à 80°C. Puis l'on éclaire le revêtement à travers un "21 Step Sensitivity Guide" [Guide de sensibilité à 21 échelons] de la Société Stouffer durant 90 secondes à l'aide d'une lampe de 5000 W à haute pression (distance par rapport à la table à vide 70 cm) et on lave 1 minute dans du chloroforme. Dernier échelon ayant formé une image : n° 5.

Exemple III

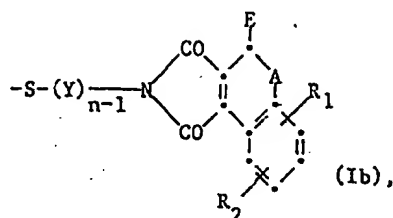
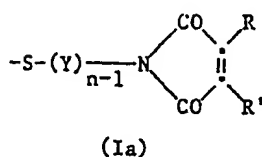
On applique une solution de 1,0 g du polymère selon l'exemple 22 et de 0,05 g de thioxanthone dans 9,0 g de chloroforme, à l'aide d'une racle de 50 μ m, sur une plaque conductrice en cuivre et l'on sèche durant 3 minutes à 45°C. On éclaire ensuite le revêtement à travers un "21 Step Sensitivity Guide" de la Société Stouffer durant 90 secondes avec une lampe de 5000 W à haute pression (distance par rapport à la table à vide 70 cm) et l'on lave durant 3 minutes dans du chloroforme. Dernier échelon ayant formé une image : n° 6.

Exemple IV

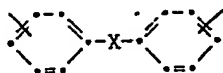
On revêt, comme décrit à l'exemple I, une plaque conductrice en cuivre à l'aide du polymère selon l'exemple 11. On éclaire le revêtement durant 0, 30, 60, 120 et 240 secondes. Puis l'on frotte les revêtements (8 échantillons chaque fois) jusqu'à enlèvement complet du revêtement contre une plaque de cuivre non revêtue. Nombre des courses jusqu'à enlèvement complet du revêtement : 50 000.

REVENDECATIONS

1. Polymères caractérisés en ce qu'ils présentent un poids moléculaire moyen au moins égal à 1000 et des groupes latéraux répondant aux formules Ia ou Ib, ou bien Ia et Ib :



- dans lesquelles R et R' représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou, lorsqu'ils sont pris ensemble, un groupe triméthylène ou tétraméthylène éventuellement substitué par un groupe méthyle;
- R₁ et R₂ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ ou un groupe méthoxy ;
- A représente -CH₂-, -CH₂CH₂- ou -OCH₂-, dont l'oxygène est relié au noyau aromatique, et E représente un atome d'hydrogène, ou bien A représente -O- et E représente -CH₃,
- n est un nombre valant 1 ou 2, et
- Y représente -C_aH_{2a}-, où a vaut 1 à 12, un groupe cycloalkylène en C₃ à C₈, arylène en C₆ à C₁₀, aralkylène ou alkyl-arylène en C₇ à C₈ ou



- dans laquelle X est une liaison directe ou représente -O-, -S- ou -CH₂-,
- les substituants Y cités pouvant également être substitués, et la proportion des groupes de formule Ia ou Ib, ou bien Ia et Ib, représentant au moins 0,5 % du nombre des éléments structurels récurrents:

2. Polymères selon la revendication 1, caractérisés en ce que la proportion des groupes de formules Ia ou Ib, ou bien Ia et Ib, représente 5 à 100 %, notamment 10 à 100 % par rapport au nombre des éléments structurels récurrents du polymère.

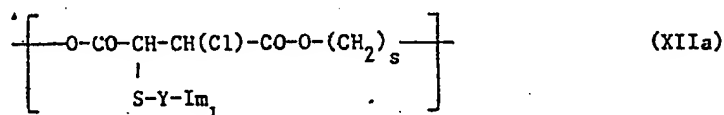
3. Polymères selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils comportent des groupes latéraux de formule Ib, dans laquelle A représente $-\text{CH}_2-$, E, R_1 et R_2 sont chacun un atome d'hydrogène, n vaut 2 et Y est un groupe alkylène en C_2-C_8 éventuellement substitué par de l'halogène ou est un groupe phénylène-1,3 ou phénylène-1,4.

4. Polymères selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils comportent des groupes latéraux de formule Ib, dans laquelle A représente $-\text{CH}_2-$, E, R_1 et R_2 sont chacun un atome d'hydrogène, n vaut 2 et Y représente un groupe éthylène, $-\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2-$, phénylène-1,3 ou phénylène-1,4.

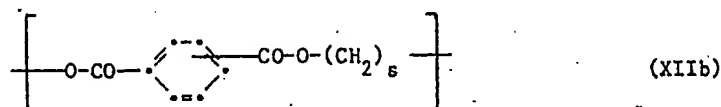
5. Polymères selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils comportent des groupes latéraux de formule Ia, dans laquelle R et R' représentent chacun un groupe méthyle, n vaut 1 et notamment 2, et Y est un groupe alkylène en C_2-C_8 , éventuellement substitué par de l'halogène ou est un groupe phénylène-1,3 ou phénylène-1,4.

6. Polymères selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils comportent des groupes latéraux de formule Ia, dans laquelle R et R' sont chacun un groupe méthyle, n vaut 2 et Y représente un groupe éthylène, $-\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2-$ ou phénylène-1,3 ou phénylène-1,4.

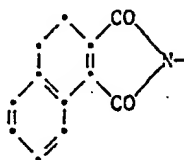
7. Polymères selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils consistent en des éléments structurels récurrents de formules XIIa et XIIb :



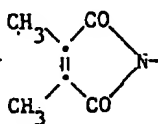
et



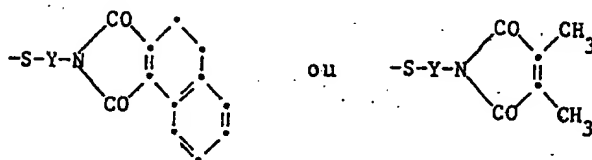
[dans lesquelles Y représente un groupe phénylène-1,3 ou phénylène-1,4, éthylène et en particulier $-\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2-$, "Im₁" est un radical de formule :



et en particulier un radical de formule :

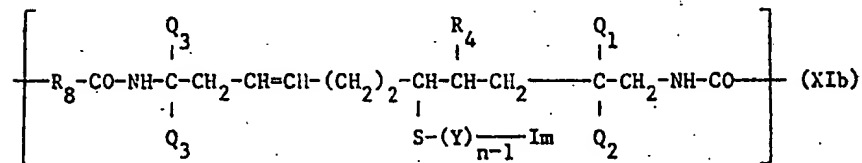
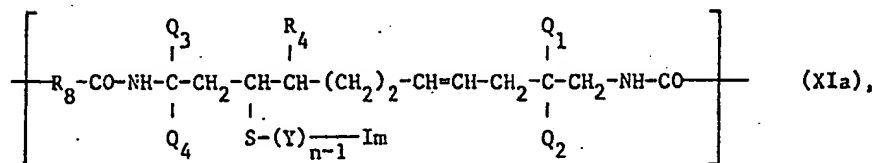


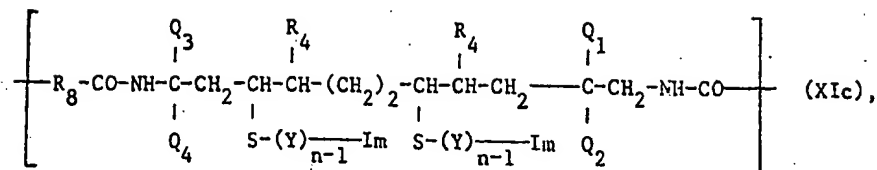
- 5 et s est un nombre valant 2 à 12], la proportion des groupements



représentant 60 à 100 % par rapport au nombre des doubles liaisons C=C se trouvant dans le polymère de départ.

- 10 8. Polymères selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils consistent en les éléments structurels récurrents répondant aux formules XIa, XIb et éventuellement ou en variante XIc :





dans lesquelles

Q_1 est un groupe alkyle en C_1 à C_{12} ;

Q_2 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_{12} ,

5 Q_3 est un groupe alkyle en C_1 ou C_2 , cycloalkyle ayant 4 à 12 atomes de carbone de noyau, aralkyle ayant 7 ou 8 atomes de carbone ou aryle éventuellement substitué, et

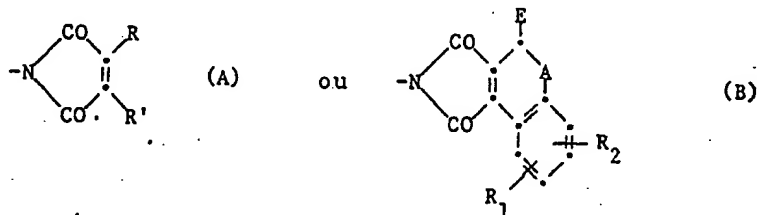
10 Q_4 est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_{12} , cycloalkyle ayant 4 à 12 atomes de carbone de noyau, aralkyle ayant 7 ou 8 atomes de carbone ou aryle éventuellement substitué, ou

Q_1 et Q_2 ou Q_3 et Q_4 , ou bien Q_1 et Q_2 et Q_3 et Q_4 d'autre part, lorsqu'ils sont pris ensemble, forment par paires un groupe alkylène ayant 3 à 11 atomes de carbone,

15 R_4 est un atome d'hydrogène ou d'halogène, notamment le chlore,

R_8 représente le radical de l'acide téréphtalique, de l'acide isophtalique et, éventuellement ou en variante, d'un acide dicarboxylique aliphatique saturé comportant 6 à 12 atomes de carbone, et

20 "Im" est un radical de formule (A) ou (B) :



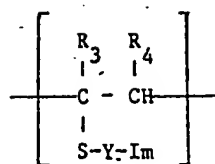
dans lesquelles R , R' , R_1 , R_2 , A , E , n et Y ont le sens indiqué à la revendication 1.

9. Polymères selon la revendication 8, caractérisés en ce que Q_1 représente un groupe méthyle ou éthyle, Q_2 est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ou éthyle, Q_3 est un groupe alkyle en C_1 à C_5 ou phényle non substitué, et Q_4 est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, R_4 est du chlore et R_8 représente le radical de l'acide téréphtalique, de l'acide isophtalique et, éventuellement ou en variante, d'un acide dicarboxylique aliphatique saturé ayant 6 à 10 atomes de carbone.

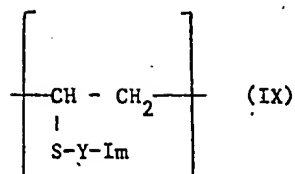
10 10. Polymères selon la revendication 8, caractérisés en ce que Q_1 et Q_2 sont chacun un groupe méthyle, Q_3 est un groupe isopropyle, Q_4 un atome d'hydrogène, R_4 du chlore, R_8 le radical de l'acide téréphtalique, de l'acide isophtalique et éventuellement ou en variante de l'acide adipique, n vaut 2, Y est un groupe éthylène, phénylène-1,3 ou phénylène-1,4 et notamment $-CH(Cl)CH_2-$, et "Im" représente un radical de formule (B) dans laquelle A est $-CH_2-$, E , R_1 et R_2 sont chacun un atome d'hydrogène, et surtout "Im" est un radical de formule (A) dans laquelle R et R' représentent chacun un
15 20 groupe méthyle.

11. Polymères selon la revendication 8, caractérisés en ce que Q_1 et Q_2 représentent chacun un groupe méthyle, Q_3 est un groupe isopropyle, Q_4 un atome d'hydrogène, R_4 un atome de chlore, R_8 représente le radical de l'acide téréphtalique ou le radical de l'acide adipique, ou bien le radical de l'acide téréphtalique et le radical de l'acide adipique ; n vaut 2 ; Y représente un groupe éthylène, phénylène-1,3 ou phénylène-1,4 et en particulier $-CH(Cl)CH_2-$, et "Im" représente un reste de formule (B) dans laquelle A est $-CH_2-$ et
25 30 E , R_1 et R_2 sont chacun un atome d'hydrogène, ou surtout "Im" représente un radical de formule (A) dans laquelle R et R' sont chacun un groupe méthyle.

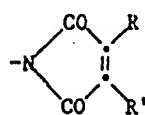
12. Polymères selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils consistent en les éléments structuraux récurrents de formule (VIII) ou (IX), ou en des éléments structuraux récurrents de formule (VIII) et de formule (IX) :



(VIII)

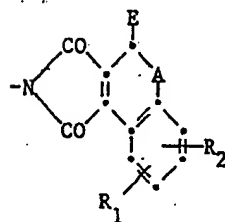


dans lesquelles "Im" représente un radical de formule (A) ou (B) :



(A)

ou

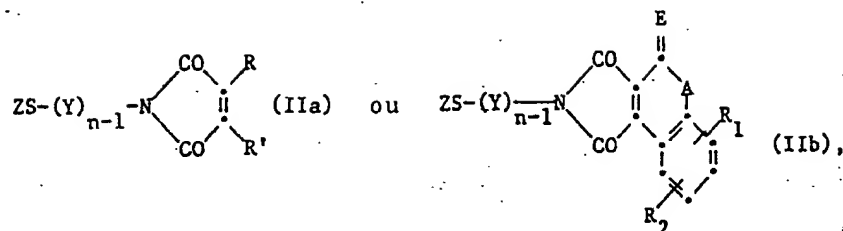


(B),

- 5 R_3 est un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un atome d'halogène, et
- R_4 est un atome d'hydrogène ou d'halogène, et R, R', R_1 , R_2 , A, E et Y ont le sens indiqué à la revendication 1.
- 10 13. Polymères selon la revendication 12, caractérisés en ce que R_3 est un atome d'hydrogène, R_4 un atome de chlore, Y représente un groupe éthylène, $-CH(Cl)CH_2-$ et notamment un groupe phénylène-1,3 ou phénylène-1,4, et "Im" est un radical de formule (B) dans laquelle A représente $-CH_2-$ et E, R_1 et R_2 sont chacun un atome d'hydrogène, ou, surtout, "Im" est un radical de formule (A) dans laquelle R et R' sont
- 15 cun un groupe méthyle, la proportion des groupements de formule (Ia) ou (Ib) représentant 60 à 100 % par rapport au nombre des doubles liaisons C=C présentes dans le polymère de départ.

- 20 14. Procédé de préparation de polymères selon la revendication 1, caractérisé en ce que :

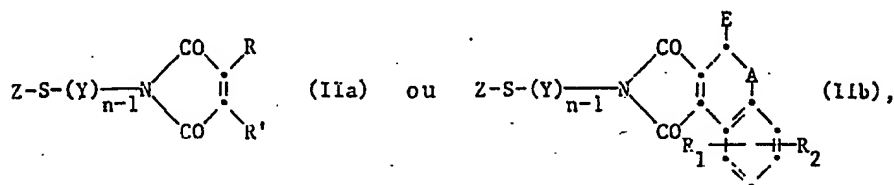
a) on fixe un composé de formule (IIa) ou (IIb) :



[dans lesquelles R, R', R₁, R₂, A, E, Y et n ont le sens indiqué à la revendication 1, et, lorsque n vaut 1, Z est un atome d'halogène et lorsque n vaut 2, Z est un atome d'hydrogène ou d'halogène] sur un polymère comportant des doubles liaisons C=C, le rapport du composé de formule (IIa) ou (IIb) au nombre des doubles liaisons C=C présentes dans le polymère de départ se situant entre 1:20 et 1:1, ou

b) on fait réagir un composé de formule (IIa) ou (IIb) [dans lesquelles n vaut 2 et Z est un atome d'hydrogène] par condensation ou addition avec ouverture de cycle, avec des polymères comportant des groupes fonctionnels convenables, le rapport du composé de formule (IIa) ou (IIb) au polymère se situant entre 1:20 et 1:1, par rapport au nombre des éléments structurels récurrents du polymère.

15. Composés pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 14, caractérisés en ce qu'ils répondent à l'une des formules (IIa) ou (IIb) :



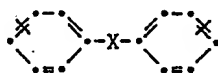
dans lesquelles

20 R et R' représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle en C₁-C₄ ou, lorsqu'ils sont pris ensemble, ils forment un groupe triméthylène ou tétraméthylène éventuellement substitué par un groupe méthyle,

R₁ et R₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un

atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 ou méthoxy,

- A représente $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$ ou $-OCH_2-$, l'atome d'oxygène étant relié au noyau aromatique, et E représente un atome d'hydrogène, ou bien A représente $-O-$ et E représente $-CH_3$, n est un nombre valant 1 ou 2 ; lorsque n est 1, Z est un atome d'halogène et lorsque n vaut 2, Z est un atome d'hydrogène ou d'halogène ; et Y représente $-C_{aH_{2a}}-$ (a valant 1 à 12), un groupe cycloalkylène en C_3 à C_8 , arylène en C_6 à C_{10} , aralkylène ou alkylarylène en C_7 ou C_8 , ou



dans laquelle X est une liaison directe, $-O-$, $-S-$ ou $-CH_2-$, les substituants Y cités pouvant également être substitués.

16. Matière sensible à un rayonnement, caractérisée en ce qu'elle contient sur au moins une face une couche d'un polymère selon la revendication 1.

17. Utilisation de polymères selon la revendication 1 pour la préparation de revêtements, pouvant résister à des solvants, sur des métaux et en particulier pour la préparation de plaques d'impression offset ou de circuits imprimés.

DERWENT FR 2526028

- 1/1 WPIL - (C) Derwent
- AN - 1983-809100 [45]
- XA - C1983-107886
- XP - N1983-198423
- TI - Polymers with pendant thioether imidyl gps. - are photocrosslinkable and useful e.g. for printing plates and photoresists
- DC - A23 A89 G06 L03 P75 P83 P84 V04
- PA - (CIBA) CIBA GEIGY AG
- IN - BERGER J
- NP - 10
- NC - 7
- PN - DE3314951 A 19831103 DW1983-45 36p *
- X - FR2526028 A 19831104 DW1983-49
- GB2121036 A 19831214 DW1983-50
- AP: 1983GB-0011254 19830426
- JP58196208 A 19831115 DW1983-51
- US4463139 A 19840731 DW1984-33
- AP: 1983US-0485934 19830418
- GB2121036 B 19851030 DW1985-44
- CH-652729 A 19851129 DW1985-51
- US4642353 A 19870210 DW1987-08
- AP: 1986US-0833412 19860220
- CA1220893 A 19870421 DW1987-20
- CA1230601 A 19871222 DW1988-08
- PR - 1982CH-0002596 19820428
- IC - B41N-001/14 C07D-207/45 C07D-209/02 C07D-209/48 C07D-209/60
- C07D-491/04 C07D-491/05 C08C-019/22 C08F-008/34 C08F-036/06
- C08G-063/76 C08G-069/48 C08G-073/10 C08G-075/00 C08G-085/00
- C08J-003/24 C09D-005/20 G03C-001/70 G03F-007/00 H05K-003/00
- AB - DE3314951 A
- Polymers with an ave.mol.wt. of at least 1000 and pendant gps. of formula (Ia) and/or (Ib) in which R and R' are independently 1-4C alkyl or together form an opt. methyl-substd. trimethylene or tetramethylene gp.; R1 and R2 are independently H, halogen, 1-4C alkyl or methoxy; A is -CH2-, -CH2CH2- or -OCH2- with the oxygen bound to the aromatic ring and E is H, or A is -Q- and E is -CH3; n= 1 or 2 and Y is -CaH2a- with a= 1-12, 3-8C cycloalkylene, 6-10C arylene, 7-8C aralkylene or alkarylene or -C6H4-X-C6H4- in which X is a direct bond, -O-, -S- or -CH2- and the substituents Y may be substd. The polymer contains at least 0.5% gps. (Ia) and/or (Ib) w.r.t. the number of repeating units in the polymer, pref. 5-100% and esp. 10-100% units Ia and/or Ib.
- The polymers are photocrosslinkable and useful for the prodn. of solvent resistant coatings e.g. on metals, for the prodn. of offset printing plates, as photo offset lacquers, for prodn. of photographic images and as photoresists e.g. in the prodn. of printed circuits. (0/0)
- GBAB- GB2121036 B
- A polymer which has an average molecular weight of at least 1,000 and side groups of the formulae (Ia) and/or in which R and R' independently of each other are C1-4-alkyl or together are unsubstituted or methyl-substituted trimethylene or tetramethylene, R1 and R2 independently of each other are hydrogen, halogen C1-4-alkyl or methoxy, A is -CH2-, -CH2CH2- or -OCH2- where oxygen is bonded to the aromatic ring and E is hydrogen or A is -O- and E is -CH3-, n is 1 or 2 and Y is -CaH2a- where a + 1-12, C3-8-cycloalkylene, C6-10-arylene, C7-8-aralkylene or -alkylarylene or (II) where X is a direct bond, -S-, -S- or -CH2-, and said Y substituents can also be substituted and the group of the formula (Ia) and/or (Ib) content is at least 0.5%, based on the number of the polymer's recurring structural elements.
- ISAB- US4463139 A
- New polymer has mean mol.wt. of at least 1000 and side gps.
- S-(Y)n-1-Im of formula Ia and/or Ib in which R and R', are 1-4C alkyl or together are opt. methyl-substd. trimethylene or tetramethylene; R1 and R2, independently, are H, halogen, 1-4C alkyl or methoxy; A is -CH2-, -CH2CH2- or OCH2- where oxygen is bonded to the aromatic ring, and E is H; or A is -O- and E is -CH3; n is 1 or 2; and Y is -CaH2a- where a = 1-12, 3-8C cycloalkylene, 6-10C arylene, 7-8C aralkylene or alkarylene or gp. of formula II where X is a direct bond, -O-, S- or -CH2- and the Y substs. can also be substd. and the gp. Ia and/or Ib content is at least 0.5%, based on the number of the polymer's

by incorporating a cpd. of formula $Z-S-(Y)n-1-Im$ in which Im , n and Y are as defined above and Z , if $n=1$, is halogen and, if $n=2$, is H or halogen, on to a polymer having C=C double bonds and wherein the resultant addn. polymer contains recurring structural elements of formula III to XII in which R''' is H or OH; R_3 is H, methyl or halogen; R_4 is H or halogen; R_5 and R_6 are a direct bond or $-CH_2-$ or one of R_5 and R_6 is a direct bond and the other is $-CH=CH-$ or $(CH_2)_8$; R_7 is the radical of an aromatic diamine or of an aliphatic diamine which has or has not C=C double bonds and has up to 16C-atoms; R_8 is the radical of aromatic- or aliphatic dicarboxylic acid which has or has not C=C double bonds and contains at least 6 C-atoms; R_9 and R_{10} , independently, are opt. substd. aliphatic radicals opt. contg. C=C double bonds and having 4-12C-atoms in the main chains; R_{11} is a benzene radical or $-C_6H_2q-$ in which q is 2-10; and R_{12} and R_{13} , independently, are $-(CH_2)r-$ in which r is 1-5.

- USE - for prepn. of solvent-resistant coatings on metals and, esp., for prepn. of printing plates or printed circuits. (13pp) o

- US4642353 A

Imidyl cpds. of formulae (I) and (II) are new. IN the formula, R and R' are 1-4C alkyl or together form tri- or tetra-methylene opt. substd. by methyl. R_1 and R_2 are H, halo, 1-4C alkyl or methoxy. A is CH_2 , CH_2CH_2 or OCH_2 where the O is bonded to the aromatic ring and E is H; or A is O and E is CH_3 . n is 1 or 2. Z is halo. Y is CaH_2a where a is 1-12, 3-8C cycloalkylene, 6-10C arylene, 7-8C aralkylene or alkarylene or $-C_6H_4-X-C_6H_4-$ where X is direct bond, O, S or CH_2 . The substituents Y can also be substd. by 1-4C alkyl, 1-4C alkoxy, nitro or halo.

USE/ADVANTAGE - The cpds. are incorporated into polymers, e.g. polyamides, to provide photocrosslinkable compsns. useful as coatings, photoresists, etc. having good solvent resistance, abrasion resistance and substrate adhesion. (11pp)

4C - CPI: A10-E24 A11-C02B A12-B01 A12-B04 A12-E07A A12-L02B A12-W07C
G02-A02B G02-A05 G05-A G06-D05 G06-D06 G06-F03C L03-H04E2

- EPI: V04-R01A

JP - 1983-45

JE - 1983-49; 1983-50; 1983-51; 1984-33; 1985-44; 1985-51; 1987-08; 1987-20; 1988-08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.